

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—34655

⑤Int. Cl.³
C 07 C 49/587
A 61 K 7/46
C 07 C 45/61

識別記号

庁内整理番号
7824—4H
6755—4C

④公開 昭和56年(1981)4月6日
発明の数 3
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 3—メチル—シクロヘキサデク—5—エン—
1—オン、その製法及び利用

①特 願 昭55—116535

②出 願 昭55(1980)8月26日

優先権主張 ②1979年8月28日③西ドイツ
(DE)④P2934683.6

⑦発 明 者 クルト・パウアー
ドイツ連邦共和国デー3450ホル
ツミンデン・コルパイブリック
41

⑦発 明 者 アルフレッド・ケルバー
ドイツ連邦共和国デー3450ホル
ツミンデン・ビスマルクシュト

ラーセ4

⑦発 明 者 エゴン・エルケルス
ドイツ連邦共和国デー3454ペー
フエルン・ロートドルンシュト
ラーセ15

⑦発 明 者 カルル・ハインツ・ボルク
ドイツ連邦共和国デー3450ホル
ツミンデン・ベルクブリック17
①出 願 人 ハーマン・ウント・ライマー・
ゲゼルシャフト・ミット・ベシ
ユレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国ホルツミンデ
ン(番地なし)

④代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

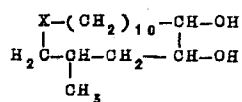
1 発明の名称

3—メチル—シクロヘキサデク—5—
エン—1—オン、その製法及び利用

2 特許請求の範囲

1. 3—メチル—シクロヘキサデク—5—エン
1—オン。

2 一般式



〔式中、Xはケト基又はケタル基を表わす〕

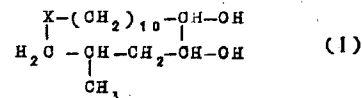
の化合物を、氷酢酸中臭化水素酸の溶液でブロム
アセトキシ化合物に転化し、及びこの化合物を亜
鉛粉末で処理することにより3—メチル—シクロ
ヘキサデク—5—エン—1—オンに転化する、3
—メチル—シクロヘキサデク—5—エン—1—オ

ンの製造法。

3. 3—メチル—シクロヘキサデク—5—エン
—1—オンを芳香物質として使用すること。

3 発明の詳細な説明

本発明は、3—メチル—シクロヘキサデク—5—
エン—1—オン及びその製造法に関する。本方
法は、一般式



〔式中、Xはケト基又はケタル基を表わす〕

の化合物を、氷酢酸中臭化水素酸の溶液でブロム
アセトキシ化合物に転化し、及びこの化合物を亜
鉛粉末で処理することにより3—メチル—シクロ
ヘキサデク—5—エン—1—オンに転化する、こ
が特色である。

更に、本発明は3-メチル-シクロヘキサデク-5-エン-1-オンの芳香物質としての使用法に関する。

一般式Iの可能な化合物は、4-メチル-6-オキソ-シクロヘキサデカン-1, 2-ジオール及び対応するケタール例えばジメチルケタール、ジエチルケタール及び好ましくはエチレンケタールである。オキソ化合物のケタールを与える反応は、Tetrahedron 20, 2601(1964)から公知の条件下に行なわれる。

式(I)の化合物は次の方法で製造することができる：

ドデカンジオン酸を公知の方法で半エステルクロライドに転化する。この半エステルクロライドをフリーデル・クラフツ触媒の存在下にジメタクリル酸エチルと反応させて3-メチル-5-オキソヘキサデク-2-エンジオン酸ジエチルエ

- 3 -

本発明による3-メチル-シクロヘキサデク-5-エン-1-オンは、ジャコウ臭の非常に天然のジャコウに似た調子の香臭、即ちジャコウヅカからのアルコールによる抽出物に似た香臭を有する有用な芳香物質である。それ故にこの物質は、ジャコウ臭の代替物を調製するための成分として用いるのに特に適当である。更に、その保持力(持続性)は、この目的に従来使用されているムスコンよりもかなり高い。

本発明による化合物は、全重量に対して例えば0.01~25重量%の量で、芳香物質組成物の他の芳香物質と混合して使用される。

本発明による化合物は、その調和した芳香臭及びその有利な技術的な性質例えば保持力(持続性)及び侵略的な媒体に対する安定性が故に、適用分野が異常のほど広い。それは、非常に多量の製品、例えば高品質化粧品、精密芳香製品例えば抽出物、

- 5 -

テル及び3-メチル-5-オキソヘキサデク-3-エンジオン酸エチルエステルの異性体混合物を製造する。このエステル混合物を、ラネーニッケルの存在下に水素化することによつて3-メチル-5-ジアルコキシ-又は3-メチル-5-アルキレンジオキシヘキサデカンジオン酸エチルエステルに転化し、及び続いてp-トルエンスルホン酸の存在下に低級の一価又は二価のアルコールとのケタールの生成によりオキソ基をマスキングする。このヘキサデカジオン酸ジエステルのアシロイン縮合及びアシロインの水素化アルミニウムリチウムでの反応は、Xがケタール基を表わす式Iの化合物を製造する。このケタールは、酸での加水分解により、対応するケトン、即ちXがケトン基を表わす式Iの化合物に転化することができる。ケトン及びケタールの双方は、本発明の製造法に使用しうる。

- 4 -

石けん、デオドラント・スプレー、シャンプー及びバブル・バス(bubble bath)、及び洗剤に対する芳香組成物に用いるのに適当である。

実施例 1

4-メチル-6-エチレンジオキシシクロヘキサデカン-1, 2-ジオール7.6g(0.23モル)を、室温下に24時間氷酢酸中臭化水素酸の30%溶液40.0mlと共に攪拌し、次いで混合物を3時間65℃に暖めた。無水酢酸8.0gを添加した後、混合物を更に3時間65℃に暖めた。冷却後、過剰な臭化水素酸を水1.3l中酢酸ナトリウム1.80gで中和した。次いで反応混合物を石油エーテルで抽出した。石油エーテルを留去した後、2-アセトキシ-4-メチル-6-オキソシクロヘキサデク-1-イルブロマイド及び1,6-アセトキシ-3-メチル-5-オキソシクロヘキサデク-1-イルブロマイドの混合物8.3g

- 6 -

を得た。

この混合物を、更に精製することなしに無水メタノール650 mlに溶解し、亜鉛粉末60 gを添加した後混合物を攪拌しながら12時間還流温度に加熱した。メタノールを留去した後、残渣を石油エーテル中に入れ、混合物を濾過した。濾液を最初に稀酢酸で洗浄し、次いで酸がなくなるまで水洗した。溶媒を留去した後に残存する残渣を分留に供した。沸点155~157℃/2ミリバールを有する3-メチル-シクロヘキサデカ-5-エン-1-オンのシス/トランス混合物65 gを得た。

出発物質として用いる4-メチル-6-エチレンジオキシンシクロヘキサデカ-1,2-ジオールは次の方法で製造した：

α , ω -ドデカジオン酸のモノエチルエステルモノ酸クロライド27.65 g(1モル)及び

- 7 -

た。3-メチル-5-オキソ-ヘキサデカジオン酸ジエチルエステル(融点25℃)18.6 gを得た。

3-メチル-5-オキソ-ヘキサデカジオン酸ジエチルエステル18.6 gを、水分離器の存在下に、エチレングリコール230 ml及びベンゼン63 ml中D-トルエンスルホン酸1 gと共に還流温度まで加熱した。16時間後、更なる水は留出しなくなつた。ベンゼン溶液を中性になるまで洗浄し、過剰のエチレングリコールを除去した。溶媒の除去後に得られる粗生成物21.9 gは、ガスクロマトグラフィーによると、84%程度まで3-メチル-5-エチレンジオキソ-ヘキサデカジオン酸ジエチルエステル(沸点219℃/0.94ミリバール)からなつた。

このエステルのキシレン200 ml中20.12 g(0.486モル)を、還流温度下に5時間に亘り

- 9 -

β , β -ジメタクリル酸エチル12.8 g(1モル)

の混合物を、塩化メチレン300 ml中塩化アルミニウム39.9 g(2.99モル)の懸濁液に、30~35℃で1.5時間に亘り滴々に添加した。この添加の完了後、反応混合物を3時間45~50℃に暖めた。次いでこれを氷で加水分解し、反応生成物を塩化メチレン抽出した。溶媒の留去後、粗生成物37.04 gを得た。

これ粗生成物をメタノールから数回再結晶した後、3-メチル-5-オキソ-ヘキサデカ-2-エンジオン酸ジエチルエーテル(融点：58~59℃)18.11 gを得た。

3-メチル-5-オキソ-ヘキサデカ-2-エンジオン酸ジエチルエステル19.11 g(0.52 g)をメタノール1250 mlに溶解し、ラネニツケルの添加後20℃及び水素圧4.05バールで水素化した。触媒の濾別後、メタノールを留去し

- 8 -

キシレン36 ml中ナトリウム40.89 gの懸濁液に滴々に添加した。

混合物を冷却した後、キシレン110 ml中氷酢酸10.8 gを滴々に添加した。次いで反応混合物を中性になるまで水洗し、溶媒を留去した。残渣の蒸留後、沸点185~190℃/0.5ミリバールを有する2-ヒドロキシ-4-メチル-6-エチレンジオキシンシクロヘキサデカ-1-オン及び1,6-ヒドロキシ-3-メチル-5-エチレンジオキシンシクロヘキサデカ-1-オンの異性体混合物12.35 gを得た。

この異性体混合物7.8 gをエーテル200 mlに溶解し、水冷しながら30分間に亘り、エーテル100 ml中水素化アルミニウム20 gの懸濁液に滴々に添加した。次いで混合物を10時間還流温度まで加熱した。次いで過剰の水素化アルミニウムを含水エーテルで分解し、反応混合物を中性に

- 10 -

なるまで水洗した。秤量の留去後、4-メチル-
6-エチレンジオキシーシクロヘキサノカン-
1, 2-ジオール78%を粘稠な油として得た。
これは高真空下に蒸留しても分解した。

実施例 2

次の成分を混合することによつて花の芳香臭の

組成物を調製した：

エバーニル(Evernyl)〔ルーレーベルトランド社 (Messrs. Roure-Bertrand)の市販品	5
2, 6, 10-トリメチル-9-ウンデセン-1-アル ウンデカラクトン、フタル酸ジエチル中10%	3
酢酸リナリル	5
酢酸ゲラニル	60
フェニルアセトアルデヒド、フタル酸ジエチル中50%	35
ローズ・オキサイド、フタル酸ジエチル中10%	5
1-シトロネロール	30
ゲラニオール	20

- 1 1 -

ジャコウケトン	20
クマリン	15
	840
	(重量部)

3-メチルシクロヘキサデカ-5-エン-1-
オン30重量部の添加は、残留芳香臭(after
scent)に特に優れており且つ組成物の優しい調
子を補助する催春性の暖かい天然ジャコウ調を組
成物に付与した。

特許出願人 ハーマン・ウント・ライマー・
ゲゼルシャフト・ミット・
ベシユレンクテル・ハフツング

代理人 弁理士 小 田 島 平 吉

ローズ油	5
アフリカン・ゲラニウム油	20
フェニルエチルアルコール	50
フェニル酢酸ゲラニルエステル	10
酢酸ベンジル	30
メチルジヒドロジャスモネート	150
メロカン・ジャスミン純物質	2
4-(4-ヒドロキシ-4-メチル-フェニル)-	
3-シクロヘキサノカルボキサルデヒド	100
α-メチル-3, 4-メチレンジオキシー	
ヒドロシナムアルデヒド	10
γ-イラルデイン	50
スチラックス油	
サリチル酸ベンジル	
酢酸ベチベリル	
イースト・インディアン・サンデルウッド油 (East Indian sandelwood Oil)	50

- 1 2 -